

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-227099

(43)公開日 平成11年(1999)8月24日

(51) Int.Cl.⁶

B 32 B 15/08

H 05 K 1/03

識別記号

6 1 0

F I

B 32 B 15/08

H 05 K 1/03

R

6 1 0 N

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 8 頁)

(21)出願番号

特願平10-28245

(22)出願日

平成10年(1998)2月10日

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 林 浅次

新潟県上越市福田町1番地 三菱化学株式
会社直江津事業所内

(74)代理人 弁理士 長谷川 曜司

(54)【発明の名称】 耐熱性基板

(57)【要約】

【課題】 生産性が高く、光線の電気への変換効率の高い耐熱性基板を提供する。

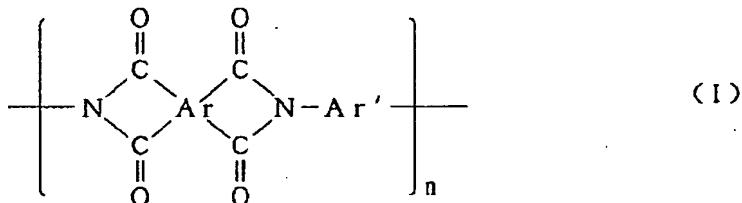
【解決手段】 金属板の表面に、(A)芳香族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸及び/又はその誘導体を溶質として溶媒中に溶解し、且つ、(B)絶縁性微粒子を配合した、ポリイミド前駆体溶液より得られるポリイミド系樹脂の塗膜が形成されてなることを特徴とする耐熱性基板。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属板の表面に、(A)芳香族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸及び/又はその誘導体を溶質として溶媒中に溶解し、且つ、(B)絶縁性微粒子を配合した、ポリイミド前駆体溶液より得られるポリイミド系樹脂の塗膜が形成されてなることを特徴とする耐熱性基板。

【請求項2】 ポリイミド系樹脂に対して、平均粒径が0.05~5μmの絶縁性微粒子が5~500重量%配合してなる塗膜であることを特徴とする請求項1記載の耐熱性基板。

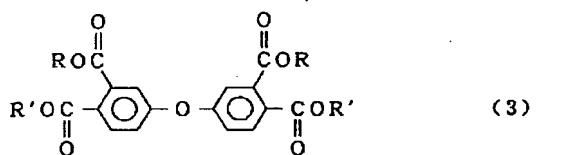
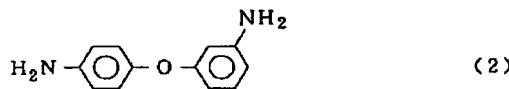
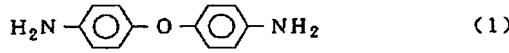
【請求項3】 塗膜の厚さが5~50μmの範囲である*



A_r:少なくとも1つの6員環を含む4価の芳香族残基
A_{r'}:少なくとも1つの6員環を含む4価の芳香族残基

【請求項7】 芳香族ジアミンが下記構造式(1)に示す4,4'-オキシジアニリン及び/又は下記構造式(2)に示す3,4'-オキシジアニリンで、芳香族テトラカルボン酸及び/又はその誘導体が下記一般式(3)に示す4,4'-オキシジフタル酸及び/又はその誘導体であることを特徴とする請求項1~6のいずれかの耐熱性基板。

【化2】



R=H、炭素数1~5のアルキル基
R'=H、炭素数1~5のアルキル基

【請求項8】 芳香族ジアミンが下記構造式(1)に示す4,4'-オキシジアニリン又は下記構造式(2)に示す3,4'-オキシジアニリン、及びパラフェニレンジアミンで、芳香族テトラカルボン酸及び/又はその誘導体が下記一般式(3)に示す4,4'-オキシジフタル酸及び/又はその誘導体であることを特徴とする請求

*ことを特徴とする請求項1又は2に記載の耐熱性基板。

【請求項4】 塗膜の表面粗度R_{max}が0.1~2.0μm、突起のピッチが0.1~5μmであることを特徴とする請求項1~3のいずれかの耐熱性基板。

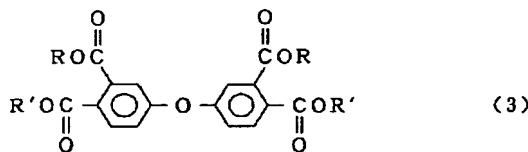
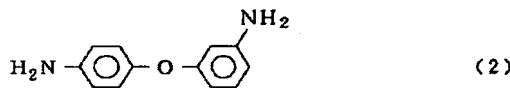
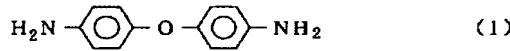
【請求項5】 絶縁性微粒子が、シリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニアのいずれかであることを特徴とする請求項1~4のいずれかの耐熱性基板。

【請求項6】 热可塑性ポリイミド系樹脂が下記一般式(1)のものであることを特徴とする請求項1~5のいずれかの耐熱性基板。

【化1】

項1~6のいずれかの耐熱性基板。

【化3】



R=H、炭素数1~5のアルキル基
R'=H、炭素数1~5のアルキル基

【請求項9】 溶質濃度が30重量%以上であり、且つ粘度が100ポイズ以下であることを特徴とする請求項1~8のいずれかの耐熱性基板。

【請求項10】 ポリイミド前駆体溶液を金属板の表面上に塗工し、加熱イミド化することによりポリイミド系樹脂の塗膜が形成されてなることを特徴とする請求項1~9のいずれかの耐熱性基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は耐熱性基板に関する。詳しくは、電子材料分野に好適な耐熱性基板に関し、本発明に係る耐熱性基板は、太陽電池、光センサー、光スイッチなどの光電変換装置用の基板として好適に使用される。

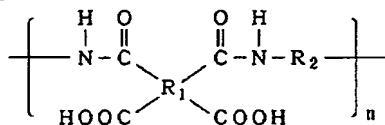
【0002】

【従来の技術】電子材料用の絶縁基板は、従来から、太陽電池用基板、プリント配線用基板、サーマルヘッド用基板などとして、広く用いられている。絶縁基板の用途が集積型の太陽電池の場合には表面平滑性が要求されるので、金属板の表面粗度R_{max}を40nm未満、突起のピッチを4nm未満の極めて平滑な超鏡面状に研磨する方法が知られている。しかしながら、金属板の表面を上の様に超鏡面状に研磨するのはコスト高であり、経済的に極めて不利となる。これを解決する方法として、金属板の表面にポリイミド系樹脂などの電気絶縁性樹脂の被膜を形成する技法が提案され、実用化されている（特公平6-59715号公報）。

【0003】ところが、上記の被膜は、高重合度のポリイミド系樹脂溶液を金属板の表面にコーティングする場合には、塗布可能な溶液粘度とするために、ポリマー濃度を低くしなければならないという問題がある。また、多くのポリイミドは有機溶剤に難溶又は不溶であるために、種々の用途においては、有機溶剤に可溶であるポリイミド前駆体の溶液が用いられてきた。このようなポリイミド前駆体溶液として、下記一般式からなるポリアミック酸（ポリアミド酸）からなる溶液が知られている。

【0004】

【化4】



R₁、R₂：芳香族残基

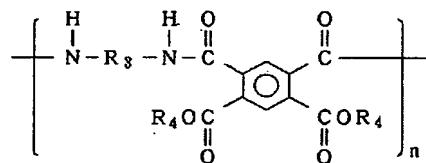
【0005】これらポリアミド酸溶液は、溶媒中で芳香族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸二無水物を反応させることにより製造されるものであり、例えば特公昭36-10999号公報、特開昭62-275165号公報、特開昭64-5057号公報、特公平2-38149号公報、特公平2-38150号公報、特開平1-29987号公報、特開昭58-122920号公報、特公平1-34454号公報、特開昭58-185624号公報、Journal of Polymer Science, Macromolecular Reviews Vol. 11 P. 199 (1976)、米国特許第4238528号、特公平3-4588号公報、特公平7-3024号公報、特開平7-41556号公報、特開平7-62095号公報、特開平7-133349号公報、特開平7-149896号公報、特開平6

-207014号公報、特公平7-17870号公報、特公平7-17871号公報、IBM Technical Disclosure Bulletin Vol. 20 No. 6 P. 2041 (1977) 等に開示されているように、溶媒として非プロトン性極性溶媒を用いるものや、特開平6-1915号公報に開示されているように、溶媒として、水溶性エーテル系化合物、水溶性アルコール系化合物、水溶性ケトン系化合物及び水から選ばれる混合溶媒を用いるものなど、種々の溶液が提案されている。

【0006】ポリイミド前駆体溶液における溶質としてのポリイミド前駆体としてはポリアミド酸以外にも種々のポリマーが知られている。例えば、Macromolecules Vol. 22 P. 4477 (1989) やPolyimides and Other High Temperature Polymers. P. 45 (1991) には、下記一般式からなるポリアミド酸エステルが、

【0007】

【化5】



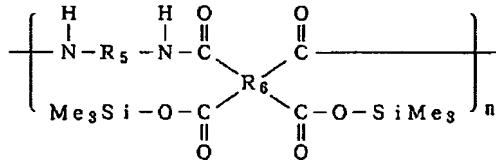
R₃：芳香族残基

R₄：芳香族残基

【0008】Macromolecules Vol. 1. 24 P. 3475 (1991) には、下記一般式からなるポリアミド酸トリメチルシリルエ斯特ルが、

【0009】

【化6】



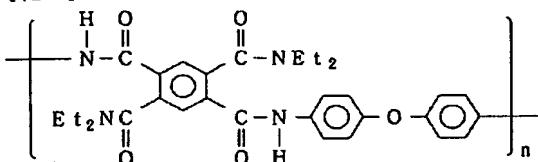
R₅、R₆：芳香族残基

Me：メチル基

【0010】Journal of Polymer Science Part B Vol. 8 P. 29 (1970), Journal of Polymer Science Part B Vol. 8 P. 559 (1970), 日本化学会誌 Vol. 1972 P. 1992, Journal of Polymer Science Polymer Chemistry Edition Vol. 13 P. 365 (1975) には、下記式からなるポリアミド酸ビス（ジエチルアミド）が開示されている。

【0011】

【化7】

Et₂N : エチル基

【0012】上述したこれら前駆体はいずれも高重合度のポリマーであり、これらポリマーを溶質として含有する溶液からポリイミド塗膜を得る際は、一般的にはこのポリマー溶液を銅、ガラス等基材上にコーティングし、溶媒を除去し、イミド化を行いポリイミド塗膜を得る。しかしながら、このような高重合度のポリマー溶液をコーティングする場合には、そのポリマーが高重合度故に塗工可能な溶液の粘度とするためには、固体分濃度を低くしなければならないという問題があった。また、生産性を高めるために、固体分濃度を高めると溶液の粘度が高くなり、塗工できなくなってしまうという問題もあり、またたとえ塗工できたとしても、良好な、機械的、熱的特性を有する塗膜やフィルムが得られないという問題があった。さらに、ポリマー溶液は長期の保存に耐え難く、ポリマーの重合度を維持しつつ長期間保存することは極めて困難であった。

【0013】また、近年、ポリイミドの成形加工性を向上させるために、さらに数多くの熱可塑性ポリイミドが開発されている。しかしながら、前記のようなポリイミド塗膜を得る場合と全く同様の問題、すなわち、ポリイミド前駆体溶液の濃度を高くすれば粘度が上昇し、含浸用途等に使用する場合、生産性が低下するなど取り扱いが困難になる。また、ポリマー溶液であるため、その重合度を維持しつつ長期間保存することは極めて困難であるという問題は解決されなかった。

【0014】一方、太陽電池の用途に使用する場合に光線の電気への変換効率を向上させるために、最近では、前述の様に絶縁基板の表面を極めて平滑な鏡面状にする方法とは逆に、絶縁基板の表面に微細な凹凸を形成する技法が提案されている（特開平7-254721号公報）。この方法によるときは、入射する太陽光線を絶縁基板の微細な凹凸によって乱反射させ、絶縁基板の微細な凹凸に封じ込めてことによって光線の電気への変換効率を向上させるものである。しかしながら、特開平7-254721号公報に記載の方法では、絶縁基板の表面に形成する凹凸が余りにも微細過ぎて、この極微細な凹凸を形成する工程のためにコスト高になるのは免れないという欠点がある。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明者は、かかる状況にあって、上記従来技術の諸欠点を一挙に解決した耐

10

熱性基板を提供すべく、鋭意検討の結果本発明を完成したものである。本発明の目的は、次の通りである。
1. 生産性も高く、高強度の耐熱性基板を提供すること。
2. 表面に低成本で微細な凹凸を形成した耐熱性基板を提供すること。
3. 光線の電気変換効率の高い耐熱性基板を提供すること。

【0016】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明者は鋭意検討を行った結果、ステンレス板の表面にポリイミド系樹脂の被膜が形成されてなる耐熱性基板の表面に微細な凹凸を形成することにより光線の電気変換効率の向上の可能性を知得した。また、ポリイミド系樹脂の被膜として、特定のモノマーを組み合わせて溶質としたポリイミド前駆体溶液を用いれば、高強度で良好な物性を示すポリイミド系樹脂の被膜が得られることを知得し、かつ、前記耐熱性基板の製造に応用できることに到達し、本発明を完成させた。即ち、本発明は、
20 金属板の表面に、（A）芳香族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸及び／又はその誘導体を溶質として溶媒中に溶解し、且つ、（B）絶縁性微粒子を配合した、ポリイミド前駆体溶液より得られるポリイミド系樹脂の塗膜が形成されてなることを特徴とする耐熱性基板に存する。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

（1）金属板

本発明の耐熱性基板の基体である金属板としては、ステンレス、アルミニウム、銅、アルミ合金等より選択される。ステンレスとしては、通常の炭素鋼に比較して耐蝕性の優れた特殊鋼が望ましい。ステンレスの多くはCr含有率が約12%以上のクロム鋼を主体とし、これにNi、Mo、Ti、Nbなどを含ませたものである。組織の観点から、マルテンサイト型、フェライト型、オーステナイト型などに分類できる。マルテンサイト型炭素鋼の標準組成は、Cr含有率が通常約13%であるので、13クロムステンレス鋼と称され、SUS301、304、305、310（いずれもJIS記号。以下同じ。）などが挙げられる。フェライト型炭素鋼の標準組成は、Cr含有率が通常約18%であるので、18クロムステンレス鋼と称され、SUS430、434などが挙げられる。オーステナイト型炭素鋼の標準組成は、通常、Cr含有率が約18%、Ni含有率が約8%であるので、18-8ステンレス鋼と称され、SUS410、THR100などが挙げられる。上記の金属板の表面は、超鏡面状の平滑面となるように研磨する必要はなく、また特定の範囲の表面粗度に調節する必要もない。

金属板の厚さは、一般的には0.05～5mmの範囲で選ぶのがよく、中でも特に好ましいのは0.1～1mmの範囲である。

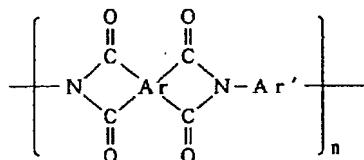
50

【0018】(2) ポリイミド系樹脂

本発明において、ポリイミド系樹脂とは、通常、ポリマー鎖の繰り返し単位の80モル%以上が、下記の一般式(1)で示されるイミド構造を有する有機ポリマーを言う。そして、このポリイミド系樹脂は、熱可塑性で、熱分解温度が高く、耐熱性を示す。具体的には、DSC測定装置(バーキエルマー社製、DSC-7)で測定したガラス転移温度が通常320°C以下である。

【0019】

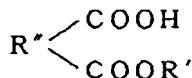
【化8】



Ar : 少なくとも1つの6員環を含む4価の芳香族残基
Ar' : 少なくとも1つの6員環を含む4価の芳香族残基

【0020】ポリイミド前駆体とは、加熱又は化学的作用により閉環してポリイミドとなる有機化合物を示す。ここに、閉環したとは、イミド環構造が得られると言う。そして、このポリイミド前駆体が溶質として溶媒に溶解しているものが、ポリイミド前駆体溶液である。ここに、本願では、溶媒を体気圧25°Cでの液状化合物を示す。

【0021】ポリイミド前駆体溶液は、芳香族ジアミンと、芳香族テトラカルボン酸及び/又はその誘導体を溶質として溶媒中に溶解しているポリイミド前駆体溶液であり、前記芳香族ジアミンと、芳香族テトラカルボン酸及び/又はその誘導体とは一般式(A)に示す熱可塑性*30



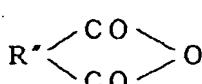
* ポリイミドを形成するものである。前記溶質としては、構造式(1)に示す4, 4'-オキシジアニリン及び/又は構造式(2)に示す3, 4'-オキシジアニリンと、一般式(3)に示す4, 4'-オキシジフタル酸及び/又はその誘導体との組み合わせ、又は、構造式(1)に示す4, 4'-オキシジアニリン又は構造式(2)に示す3, 4'-オキシジアニリン、及び構造式(4)に示すバラフェニレンジアミンと、一般式(3)に示す4, 4'-オキシジフタル酸又はその誘導体との組み合わせが好ましいものとして挙げられる。

【0022】さらに、一般式(3)に示す4, 4'-オキシジフタル酸又はその誘導体の一部を、一般式(5)に示すカルボン酸又は一般式(6)に示すジカルボン酸無水物に置き換えてよい。この場合、4, 4'-オキシジフタル酸又はその誘導体と、一般式(5)に示すカルボン酸又は一般式(6)に示すジカルボン酸無水物との成分比を制御することによって、得られるポリイミドの熱溶融流動性を制御することが可能となる。このとき、4, 4'-オキシジフタル酸又はその誘導体と、一般式(5)で示すカルボン酸又は一般式(6)で示すジカルボン酸無水物との成分モル比は100:0~100:20が好ましく、100:0~100:11がさらに好ましい。一般式(3)に示す4, 4'-オキシジフタル酸又はその誘導体100に対する一般式(5)に示すカルボン酸又は一般式(6)に示すジカルボン酸無水物との成分モル比が20を超えると強度の低いポリイミドフィルムしか得られない傾向にある。

【0023】

【化9】

(5)



(6)

R' = H、炭素数1~5のアルキル基
R'' = 2つのカルボニル基が隣接した炭素原子に直接連結している少なくとも1つの6員環を含む芳香族残基

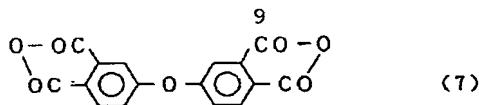
【0024】また、一般式(3)に示す4, 4'-オキシジフタル酸又はその誘導体の一部を構造式(7)に示す4, 4'-オキシジフタル酸二無水物に置き換えてもよい。このとき、一般式(3)に示す4, 4'-オキシジフタル酸又はその誘導体100に対する構造式(7)に示す4, 4'-オキシジフタル酸二無水物のモル比は

50

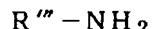
0~100が好ましい。この比を調節することによってポリイミド前駆体溶液の粘度を微調整することができる。この比が1を超えると本発明の特徴である高濃度で低粘度なポリイミド前駆体溶液を得ることができない。

【0025】

【化10】



【0026】また、さらに、構造式(1)に示す4, 4'-オキシジアニリン又は構造式(2)に示す3, 4'-オキシジアニリンの一部を、一般式(8)に示すアミンに置き換えて、ポリイミドの熱溶融流動性を制御することができる。この場合、構造式(1)に示す4, 4'-オキシジアニリン又は構造式(2)に示す3, 4'-オキシジアニリンと、一般式(8)からなる*10



*アミンの比は100:0~100:20が好ましく、100:0~100:11がさらに好ましい。構造式(1)に示す4, 4'-オキシジアニリン又は構造式(2)に示す3, 4'-オキシジアニリン100に対する一般式(8)に示すアミンのモル比が20を超えると強度の低いポリイミドフィルムしか得られない傾向にある。

【0027】

【化11】

(8)

R'' =少なくとも1つの6員環を含む芳香族残基

【0028】本発明において構造式(4)に示すバラフエニレンジアミンを成分として含有しているポリイミド前駆体を溶質として溶媒中に溶解しているポリイミド前駆体溶液を調製する場合、構造式(4)に示すバラフエニレンジアミンと構造式(1)に示す4, 4'-オキシジアニリン又は構造式(2)に示す3, 4'-オキシジアニリンのモル比はいくらくらい設定してもよいが、構造式(4)に示すバラフエニレンジアミンと構造式(1)に示す4, 4'-オキシジアニリン又は構造式(2)に示す3, 4'-オキシジアニリン100に対して構造式(4)に示すバラフエニレンジアミンのモル比が50以下が好ましく、さらに好ましくは20以下である。このモル比が50より大きいと得られるポリイミドの高温特性が著しく変化してしまう。

【0029】本発明において、溶媒としては、前記ポリイミド前駆体を溶解し、均一な溶液を与える溶媒であればいかなる溶媒も用いることができるが、非プロトン系極性溶媒、同一分子内にエーテル基とアルコール性水酸基を有する化合物、水溶性エーテル化合物、水溶性アルコール性化合物及びアミン化合物等が挙げられ、これら溶媒は単独もしくは2種以上を混合して用いてもよい。中でも、非プロトン系極性溶媒と同一分子内にエーテル基とアルコール性水酸基を有する化合物を単独又は混合して用いるものが好ましく、特にジエチレングリコールモノメチルエーテル及び/又はN, N-ジメチルホルムアミドであることが好ましい。また、非プロトン系極性溶媒と水溶性アルコールとの混合物が好ましく、特にN-メチル-2-ピロリドンと水溶性アルコールとの混合物が好ましい。またさらに、アミン化合物単独又はアミン化合物を含有する混合溶媒を用いることが好ましい。

【0030】非プロトン系極性溶媒としてはN-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等が挙げられ、これらの中で、N, N-ジメチルホルムアミドが特に好ましい。同一分子内にエーテル基とアルコール性水酸基を有する化合物としては、例えば、2-

メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-(メトキシメトキシ)エトキシエタノール、2-イソブロボキシエタノール、2-ブロキシエタノール、テトラヒドロフルフリルアルコール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、テトラエチレングリコール、1-メトキシ-2-ブロバノール、1-エトキシ-2-ブロバノール、ジブロビレングリコール、ジブロビレングリコールモノメチルエーテル、ジブロビレングリコールモノエチルエーテル、トリブロビレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコール、ポリブロビレングリコール等が挙げられ、これらの中でジエチレングリコールモノメチルエーテルが特に好ましい。

【0031】さらに、水溶性エーテル系化合物としては、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル等が挙げられる。また、水溶性アルコール系化合物としては、例えば、メタノール、エタノール、1-ブロバノール、2-ブロバノール、tert-ブチルアルコール、エチレングリコール、1, 2-ブロバンジオール、1, 3-ブロバンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 5-ペントンジオール、2-ブテン-1, 4-ジオール、2-メチル-2, 4-ペントンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール等が挙げられる。

【0032】またさらに、アミン化合物としてはいかなるものを用いてもよいが、第3級アミンを用いることが好ましい。この中で、トリエチルアミン及びジメチルアミノエタノールを用いるのが特に好ましい。前記非プロトン系極性溶媒であるN-メチル-2-ピロリドンと水溶性アルコールとの混合溶媒を用いる場合には、水溶性アルコールとしてはメタノール、エタノールを用いるこ

とが好ましく、これら以外の水溶性アルコールを用いる場合ポリイミド前駆体の貯蔵安定性が悪くなることがある。N-メチル-2-ピロリドンと水溶性アルコールとの混合比（重量比）は80:20~60:40が好ましく、75:25~65:35がより好ましい。N-メチル-2-ピロリドンと水溶性アルコールとの混合比がこの範囲にないと均一で透明なポリイミド前駆体溶液が得られないか、貯蔵安定性が悪くなることがある。

【0033】本発明のポリイミド前駆体溶液におけるポリイミド前駆体の濃度は、30重量%以上が好ましい。35重量%以上がより好ましく、40重量%以上がさらに好ましい。30重量%未満では、粘度が低すぎ、均一な塗膜が得られにくい。また、ポリイミド前駆体溶液の粘度は、100ポイズ以下が好ましく、85ポイズ以下がより好ましく、60ポイズ以下がさらに好ましい。ポリイミド前駆体溶液の粘度が100ポイズを超えると含浸用途に使用する際、生産性が低下することがある。なお、ここでの粘度とは、（株）トキメック社製、DVL-BII型デジタル粘度計（B型粘度計）を用い、20°Cにおける回転粘度を測定したものである。以上のポリイミド前駆体溶液は、芳香族ジアミンと、芳香族テトラカルボン酸及び／又はその誘導体とを溶媒に順次添加することにより製造することができる。添加する順序はいかなる順序でもよい。

【0034】(3) 絶縁性微粒子

本発明において、ポリイミド前駆体溶液には、絶縁性微粒子を配合する。使用できる絶縁性微粒子は、その平均粒径が0.05~5μmの範囲のものが好適である。絶縁性微粒子としては、シリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化アルミニウムなどが挙げられるが、好ましくは、シリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニアであり、特に好ましくはシリカである。微粉末のポリイミド系前駆体溶液への配合量は、その種類、平均粒径、被膜の厚さ、耐熱性基板の用途などにより変わるが、ポリイミド系樹脂あるいはポリイミド前駆体に対して、5~500重量%、特に20~400重量%の範囲とするのが好ましい。微粉末の配合量が5重量%未満であると被膜の表面に微細な凹凸を形成することが難しく、配合量が500重量%を超えると被膜にピンホールが発生し易く、いずれも好ましくない。なお、ポリイミド前駆体溶液には、上記の絶縁性微粒子の他にも必要に応じて例えば、有機シラン、顔料、導電性のカーボンブラック及び金属粒子のような充填剤、摩減剤、誘電体、潤滑剤等の他公知の添加物を本発明の効果を損なわない範囲で添加配合することができる。

【0035】(4) ポリイミド塗膜

前記金属板の表面にポリイミド系樹脂の塗膜を形成するには、以上説明したポリイミド前駆体溶液を金属板表面

上に塗工し、乾燥して溶媒を除去し、ポリイミド前駆体塗膜を得、これをイミド化して得られる。塗布方法としては、スピンドル法、ドクターブレードコート法、バーコート法、ロールコート法、フローコート法などが挙げられる。ステンレス板表面への塗布量は、塗布液の固形分の濃度、塗布液の粘度などを調節して、湿った状態の塗布膜の厚さを3~300μm程度とし、塗布乾燥後の被膜が所定厚さの被膜となるように、塗布操作を繰返して行い調節する。

【0036】塗布操作が完了したら塗布膜を加熱乾燥する。加熱条件は、ポリイミド系樹脂の種類、溶媒の種類、得られる基板の用途などにもよるが、通常200°C以上、好ましくは250~400°Cの温度範囲で、5~60分の範囲で加熱し、基板表面の被膜の残留溶媒濃度を十分に低い値とする。例えば、溶媒がN,N'-ジメチルホルムアミドであって、基板の用途がアモルファス太陽電池基板の場合は、真空下のCVD操作で悪影響を与えない残留溶媒濃度は、50ppm程度未満とする必要がある。なお、乾燥する際の基板の加熱は、急速加熱すると溶媒が急激に気化して被膜の表面性が悪くなることがあるので、徐々に昇温加熱するのが好ましい。乾加熱度が低い場合は時間を長くし、乾加熱度が高い場合は時間を短くするのが一般的である。

【0037】基板の表面に形成する被膜の厚さは、通常1~70μm、好ましくは5~50μmの範囲とする。被膜の厚さが1μm未満であると、被膜にピンホールなどの欠陥が発生し易く、電子部品として使用する際に絶縁破壊を起こす危険が高くなり、また、被膜の厚さが70μmを超えると、被膜に残留溶媒が残り易くなるので、いずれも好ましくない。

【0038】以上の本発明に係る耐熱性基板は、ポリイミド系樹脂の被膜の表面がJIS B 0601で定義されている値であって、JIS B 0651に準拠して測定した表面粗度R_{max}を、好ましくは0.1~2.0μmの範囲、突起のピッチを0.1~5μmの範囲とする。被膜の表面粗度R_{max}が0.1μm未満、突起のピッチが0.1μm未満であると、被膜の表面に微細な凹凸を形成するのが困難でコスト高になるので好ましくない。被膜の表面粗度R_{max}が2.0μmを超え、突起のピッチが5μmを超える場合には、凹凸が大きくなり過ぎて、入射する太陽光線を乱反射させ絶縁基板の表面に封じ込めるという本発明の目的が達成されないので好ましくない。

【0039】

【実施例】以下、本発明を実施例に基いて詳細に説明するが、本発明はその趣旨を超えない限り以下の記載例に限定されるものではない。

実施例1

3,4'-オキシジアニリン5.50gを、N,N-ジメチルホルムアミド15.00gに溶解した。これに

4, 4' - オキシジタル酸9. 50 g (1当量) を加えた。1時間攪拌を続けたところ、均一な淡茶色透明な溶液が得られた（固形分濃度50重量%）。この溶液の粘度を測定したところ、2. 6ポイズであった。さらにこの溶液に、平均粒径が0. 1 μmのシリカ微粉末を固形分に対して300重量%なる様に配合して均一に混合し、この溶液を孔径1 μmのフィルターで通過して被膜形成用の溶液とした。大きさが300 mm × 300 m m、厚さが0. 3 mmのSUS304ステンレス板の片面に、上記の被膜形成用の溶液を、室温下、ダイコーターによって塗布し、直ちに80°Cのオーブンに入れ、5分間この温度を維持し、その後徐々に350°Cまで昇温し、この温度で5分間保持した。得られた耐熱性基板は、ポリイミド塗膜の厚さが10 μm、表面粗度R_{max}が0. 3 μm、突起のピッチが0. 6 μmであった。

【0040】実施例2

実施例1において、シリカ微粉末を平均粒径が0. 3 μmのもので、配合量を200重量%に変更した他は、同例におけると同様の手順で被膜を形成した耐熱性基板を得た。得られた耐熱性基板は、共重合ポリイミドの被膜の厚さが12 μm、被膜の表面粗度R_{max}が0. 6 μm、突起のピッチが1. 2 μmであった。

【0041】実施例3

3, 4' - オキシジアニリン5. 50 gを、ジェチレングリコールモノメチルエーテル15. 00 gに溶解した。これに4, 4' - オキシジタル酸9. 50 g (1当量) を加えた。1時間攪拌を続けたところ、均一な淡茶色透明な溶液が得られた（固形分濃度50重量%）。この溶液の粘度を測定したところ、51. 5ポイズであった。さらにこの溶液に、前記実施例1と同様にシリカ微粉末を混合し、以後、実施例1と同様の方法で耐熱性基板を製造したところ、ポリイミド塗膜の厚さが10 μm、表面粗度R_{max}が0. 3 μm、突起のピッチが0. 6 μmであった。

【0042】比較例1

3, 4' - オキシジアニリン4. 70 gを、ジェチレングリコールモノメチルエーテル34. 00 gに溶解した。これに4, 4' - オキシジタル酸二無水物7. 30 g (1当量) を加えた。5時間攪拌を続けたところ、溶液の粘度が2000ポイズを超てしまい、粘度測定を行えなかった（固形分濃度30重量%）。

【0043】比較例2

実施例1に記載の例において、被膜形成用の溶液にシリカ微粉末を配合しなかった他は、同例におけると同様の

手順で被膜を形成した耐熱性基板を得た。得られた耐熱性基板は、共重合ポリイミドの被膜の厚さは13 μmであり、被膜の表面粗度R_{max}が0. 01 μm、突起のピッチが0. 05 μmであった。

【0044】応用例

実施例1～実施例3および比較例2に記載の方法で得られた耐熱性基板の被膜の表面に、まず、スパッタリング法で200 nm厚さのAg電極層を下部電極として形成した。さらに、このAg電極層の上にpin接合をもつ厚さ500 nmのアモルファスシリコン膜（光電変換層）をCVD法によって形成した。最後に、透明電極として100 nmのITO膜をスパッタリング法で形成して太陽電池を得た。得られた太陽電池の光電変換効率を測定した結果、実施例1～実施例2の耐熱性基板を使用したものは比較例の基板を使用したものに比較して、35～50%高い値を示した。

【0045】

【発明の効果】本発明は、次のような特別に有利な効果を奏し、その産業上の利用価値は極めて大である。この様な耐熱性基板は、太陽電池用基板、光センサー用基板、光スイッチ用基板などの光電変換装置の基板として好適に使用されるほか、プリント配線用基板、サーマルヘッド用基板などの電子機器の基板などの用途にも使用される。

【0046】

- 1) 本発明に係る耐熱性基板で用いる、ポリイミド前駆体溶液は高濃度であるにもかかわらず比較的低粘度であることから、高い生産性で、良好な物性のポリイミド系樹脂塗膜を製造することができる。
- 2) 本発明に係る耐熱性基板は、金属板表面にポリイミド系樹脂の薄いがビンホールのない被膜を形成しているので、耐熱性、耐薬品性、電気絶縁性などに優れており、電子材料用の用途に好適である。

【0047】3) 本発明に係る耐熱性基板は、金属板表面に超極微細な凹凸を形成することを必要とせず、ステンレス板の表面に形成したポリイミド系樹脂の被膜表面に微細な凹凸を形成するので、これを形成するのにコスト高となることがなく、安価に製造することができる。

- 4) 本発明に係る耐熱性基板は、金属板表面に微細な凹凸を有するポリイミド系樹脂の被膜を形成しているので、太陽電池基板として使用した場合には、入射した光線を好ましく乱反射させて絶縁基板の表面に封じ込める所以ができるので、光電変換効率を向上させることができる。